

Requested Patent: JP4197781A

Title: RECORDING ;

Abstracted Patent: JP4197781 ;

Publication Date: 1992-07-17 ;

Inventor(s): YAMAGUCHI TAKEO; others: 04 ;

Applicant(s): RICOH CO LTD ;

Application Number: JP19900331164 19901129 ;

Priority Number(s): ;

IPC Classification: B41M5/26; G11B7/24 ;

Equivalents: JP3047002B2 ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To record and delete data rapidly and positively by ejecting light for a short period to change the orientation and phase condition of part of a recording layer in a thickness direction.

CONSTITUTION: A recording medium consists of a recording layer 2 of polymer crystal and an orientation layer 3 of polymer crystal formed on a substrate 1, and in addition, a light absorber for emitted light is added to the recording layer 2. Data is recorded by irradiating a recording medium with a condensed beam, and light absorbed by the light absorber added is converted to light and a temperature distribution is formed in the recording layer 2 so that part of the temperature is heated at higher than an isotropic transition temperature. Then if light emission is stopped and the recording layer 2 is quenched, the part heated at higher than an isotropic transition temperature in the layer 2 is maintained as it is. Subsequently, data transfer speed during recording process can be enhanced and further, the changed part can easily be restored to its original state during deletion process. Therefore, data required to be deleted no longer remains undeleted and deletion speed is accelerated. Thus reliable data recording and deletion are ensured.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-197781

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月17日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

A 7215-5D  
B 7215-5D  
8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全13頁)

⑭ 発明の名称 記録方法

⑰ 特 願 平2-331164

⑱ 出 願 平2(1990)11月29日

⑲ 発 明 者	山 口	剛 男	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 発 明 者	小 島	明 夫	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 発 明 者	寺 村	薫	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 発 明 者	筒 井	恭 治	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 発 明 者	太 田	正 文	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社	リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑲ 代 理 人	弁 理 士	池 浦 敏 明	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも基板上に、可逆的な配向状態の変化または相変化を起こして記録、消去を行う高分子液晶からなりかつ光吸収剤を含有せしめた記録層を設けてなる記録媒体を用い、短時間の光照射により記録層の厚さ方向の一部分の配向状態または相状態を変化させて記録することを特徴とする記録媒体。

(2) 少なくとも基板上に、可逆的な配向状態の変化または相変化を起こして記録、消去を行う高分子液晶からなる記録層と、該高分子液晶層を配向させる配向層を設けてなり、さらに場合によっては発生する熱の利用効率を向上せしめるために断熱層を設けた記録媒体において、該配向層あるいは該断熱層の少なくとも一方に光吸収剤を含有せしめて、短時間の光照射により記録層の厚さ方向の一部分の配向状態または相状態を変化させて記

録することとを特徴とする記録媒体。

(3) 少なくとも基板上に、可逆的な配向状態の変化または相変化を起こして記録、消去を行う高分子液晶からなる記録層を有し、さらに該記録層の中もしくは該記録層のいずれか一方の面に隣接して照射光を吸収し熱に変換する光熱変換層を設けてなる記録媒体を用い、短時間の光照射により記録層の厚さ方向の一部分の配向状態または相状態を変化させて記録することを特徴とする記録方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高分子液晶からなる記録層を有する記録媒体を用い、光の照射により情報の記録・消去を可逆的に行う記録方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、情報を熱エネルギーの形で印加し、記録材料の形状変化や物性変化として記録するいわゆるヒートモード記録システムが実用化されつつある。このようなヒートモード記録媒体としては、Te、Bi、Se、Tb、Inなどを主成分とする金属材料

を用いた無機系の記録媒体、あるいはシアニンなどのポリメチン系色素、フタロシアニン、ナフトロシアニン、ポルフィリンなどの大環状アザマレン系色素、ナフトキノロン、アントラキノロン系色素およびジチオール金属錯体系色素などの有機色素を用いた記録媒体が知られている。これらの記録媒体は集光したレーザー光の照射などにより熱エネルギーが加えられると、照射部分の記録層が熔融あるいは蒸発して孔(ピット)を形成し、情報を記録するものである。しかし、これらの記録媒体は記録した情報を消去して再び新しい情報を記録する可能性を有していない。そこで、このような再生専用、追記型のヒートモード光記録システムの発達とともに、記録、再生、消去が可能な可逆記録媒体の必要性が高まっている。

こうした可逆記録媒体として、たとえばGd、Tb、Dyなどの希土類金属とFe、Ni、Coなどの遷移金属とからなる合金薄膜を用いた光磁気記録媒体がある。これは、レーザー光照射による加熱と外部印加磁界を併用して記録し、磁化の向きによる光の

振動面の回転方向の違いを利用して再生するものである。また、情報の消去はレーザーによる加熱と記録時とは逆向きの外部磁界を加えることにより行なわれる。しかし、この光磁気記録媒体は再生時の感度が十分でなくS/N比が悪い、酸化などの影響による記録感度の劣化や記録の保存安定性、記録装置内に設けられる磁場発生装置及び周辺機器等の信頼性に問題があるなどの欠点を有している。また、可逆記録媒体として、Ge、Te、Se、Sb、In、Snなどの元素を主成分とする無機材料薄膜からなる記録層の結晶-非晶質間の相転移を利用したものは、レーザー光照射のみで、ヒートモードで記録、消去ができる利点があるが、記録部と非記録部のコントラストや記録ビットの保存安定性に問題があり、とりわけ記録層の酸化など材料の安定性に関して重大な欠点を有している。

上記欠点を解決する手段として、特開昭58-125247号公報には、高分子液晶の透明な配向状態と不透明なランダム状態を、熱又は電界によって可逆的に変化させることを特徴とする記録材料が開

示されている。また高分子液晶中に光吸収剤を添加せしめて、レーザー光を熱源として利用して記録、消去を行う手法も開示されており、このような例としては特開昭59-10390号、同59-35989号、同60-114823号公報等に記載のものが挙げられる。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記高分子液晶を記録層として利用した記録媒体の場合、記録層材料の低熱伝導性のために記録時の転送速度が遅い上に、消去は記録時よりもさらに数桁以上遅くなるために、熱エネルギー以外に電界・磁界等の第3の力を印加せねばならず、光メモリーとしての利用を検討すると、容易に高S/N比を呈するという利点がある反面、システム的あるいは速度的に実用には供し得なかった。

このように従来の高分子液晶を用いた記録方法は、記録の感度、消去速度などの種々の問題点を残している。特に当該記録媒体における記録及び消去速度の高速化や、消去時に消し残りが無く信頼性が高い記録、消去が行なわれることが望まれ

ている。

このような観点から、本発明は高分子液晶記録層の配向状態あるいは相状態の変化による記録、消去が高速かつ確実に行なわれる記録方法を提供することを目的とする。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の目的に対して、光エネルギー照射に伴う熱により、液晶部位の配向状態が可逆的に変化する高分子液晶記録層への記録、消去性能を検討した結果、記録層中の分子配向状態の変化する部分(記録ビット)の範囲をコントロールすることにより、上記の目的が達成できることを見出した。

すなわち、本発明によれば、少なくとも基板上に、可逆的な配向状態の変化または相変化を起こして記録、消去を行う高分子液晶からなりかつ光吸収剤を含有せしめた記録層を設けてなる記録媒体を用い、短時間の光照射により記録層の厚さ方向の一部分の配向状態または相状態を変化させて記録することを特徴とする記録媒体が提供される。

また、本発明によれば、少なくとも基板上に、可逆的な配向状態の変化または相変化を起こして記録、消去を行う高分子液晶からなる記録層と、該高分子液晶層を配向させる配向層を設けてなり、さらに場合によっては発生する熱の利用効率を向上せしめるために断熱層を設けた記録媒体において、該配向層あるいは該断熱層の少なくとも一方に光吸収剤を含有せしめて、短時間の光照射により記録層の厚さ方向の一部分の配向状態または相状態を変化させて記録することを特徴とする記録媒体が提供される。

さらに、本発明によれば、少なくとも基板上に、可逆的な配向状態の変化または相変化を起こして記録、消去を行う高分子液晶からなる記録層を有し、さらに該記録層の中もしくは該記録層のいずれか一方の面に照射光を吸収し熱に変換する光熱変換層を設けてなる記録媒体を用い、短時間の光照射により記録層の厚さ方向の一部分の配向状態または相状態を変化させて記録することを特徴とする記録方法が提供される。

媒体への応用可能性を示唆したに過ぎず、消去時には電界、磁界の介助を必要とし、同一記録媒体において光ビームの照射のみによる可逆・非可逆の両モード記録の可能性までは検討されておらず、将来的な実用には提供し難いものであった。

しかるに本発明者らは、従来方式のように記録層の膜厚方向の全部分あるいは大部分を熱的に変化させて記録した場合は記録部と未記録部のコントラスト比は大きくなるが、熱拡散による記録ピットの拡大に起因する記録密度の低下や記録・消去時の転送速度の遅延、あるいは消去後のピットに残り部分や再記録部分あるいは偏光光学的な散乱部のような初期配向状態や記録状態とも異なる第3の状態の出現等種々の問題点を検討し、これらに対応すべく短時間露光によって記録層の厚さ方向の一部分を変化させる記録方法を見出し、この方法により、上述した問題を克服し、記録、消去時の転送速度を向上せしめて、更に消え残りのない消去が可能になることを確認した。

以下に本発明を図面に基いて詳細に説明する。

本発明に用いる高分子液晶からなる記録層は、熱的に分子の配向状態又は相間の可逆的な変化により記録、消去を行ない、かつ反復使用に耐えるものである。本方式において、熱的な分子の配向状態変化とはすなわち高分子液晶分子の配向状態変化を表わし、たとえばスメクチック-ネマチック転移のような分子集合状態変化やコレステリック高分子液晶のねじれピッチの変化等を表わすものである。また相変化とはたとえば液晶相-アイソトロピック相転移のような相間の変化などを意味する。なお本記録媒体において、熱的に変化した領域と未変化の領域とは光学的あるいは偏光光学的なコントラスト差の検出を介して情報の再生を行うものである。

このような高分子液晶を利用した記録方法は、従来の文献、公報等(例えばV.P. Shibaev et al. 著、Polymer Communications、第24巻、第363-365頁、1983年)により数多くの報告が成されているが、高分子液晶が熱的に変化し、これを偏光光学的あるいは単に光学的に再生しうる点から記録

第1図は本発明に用いる記録媒体の一構成例であり、基板1上に高分子液晶からなる記録層2、該高分子液晶を配向させる配向層3を有するものである。この記録媒体では、記録層2中に、照射光に対して吸収を持つ光吸収剤が添加してある。なお、必要に応じて配向層3と基板1との間に断熱層を設けても良い。

記録は集光されたビーム光を本記録媒体に照射して行われ、記録層2中に添加された光吸収剤にて吸収された光が熱に変換され、その結果、第2図に示したような温度分布が記録層2中に形成され、その中の一部の温度が等方性転移温度以上に加熱される。ここで光照射を打ち切り、記録層2を急冷させることにより、層内で等方相転移温度以上に加熱された部分が、そのままの状態(等方相状態)で保持され、その部分のみが選択的に偏光光学的に異なる状態となり、第3図のような記録が行なわれる。ここで第2図及び第3図において、(a)は照射光の透過率が約50%の場合で、(b)は透過率約20%以下の高い吸収を持った場合の温度分

布及び記録ビットの状態を表わしている。第2図及び第3図は、ビーム光を基板1側から照射した場合であるが記録層2側から照射することも可能である。この場合には特に第2図(b)及び第3図(b)において、熱分布状態及び記録状態が逆転される。

このように記録層2の厚さ方向の一部分を加熱し記録するためには記録光の照射は短時間である必要があり、例えば記録層2の厚さが $1\mu\text{m}$ 程度の場合にはビーム光の照射時間は $100\mu\text{sec}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{sec}$ 以下であることがより望ましい。これは記録光の照射時間が長い程、記録層2内で等方性転移温度以上に達する領域が拡大し、最終的には記録層2の膜厚方向全体が変化して記録されるためである。

また、上記のようにして形成された記録は、記録時とは異なる条件で記録部に光を照射することにより、例えば記録層を等方相転移温度よりも低い液晶相温度まで加熱したり、記録時よりも長時間加熱したり、冷却速度が遅くなるように加熱することにより、記録によって等方相状態となった

部分が元の配向状態に戻り、記録情報の消去を行なうことができる。

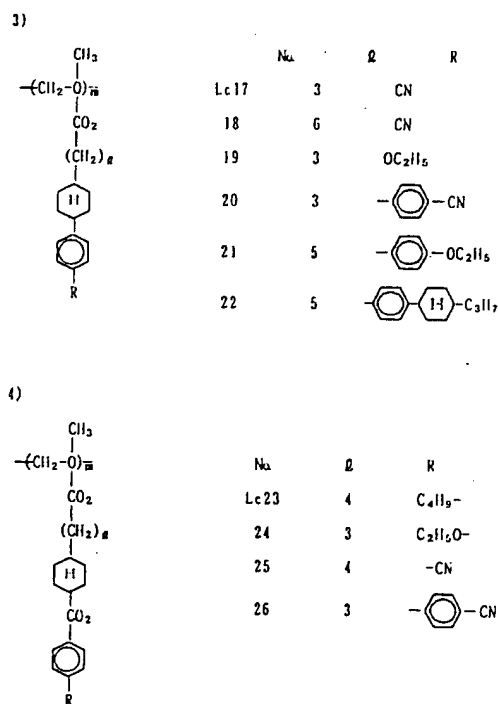
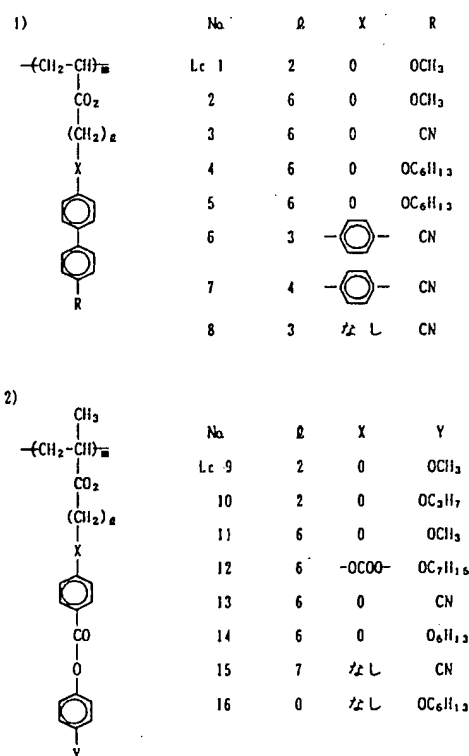
この時、本発明の記録方法によると、記録された状態は第3図に示すように記録層2の厚さ方向の一部分が変化しただけで、その周囲には元の配向状態を維持する未記録部分に囲まれている。これに対して第4図で示したように長時間記録により記録層全体に渡って等方性状態に変化して記録された場合に比べて、消去時には、本発明の記録状態の方がより高速に元の配向状態に戻り易く、かつ完全に消え残りの無い消去ができることが判った。これは記録部の周囲の未記録部分や配向層からの配向規制力の差によるものと思われる。

本発明において用いられる高分子液晶は公知のものが利用できるが、メソゲン部位を主鎖ないし側鎖に有し、平均分子量が500以上のものが利用できる。

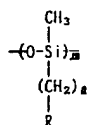
又、当該高分子液晶は架橋されているものであっても良く、光架橋型であればなお好ましい。

以下に本発明で用いる高分子液晶の具体例を挙

げるが、以下において\*は不斉炭素原子であることを示す。



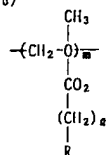
5)



No.	Q	R
1c 27	3	
28	3	
29	3	
30	3	
31	4	
32	6	
33	3	

[illegible]

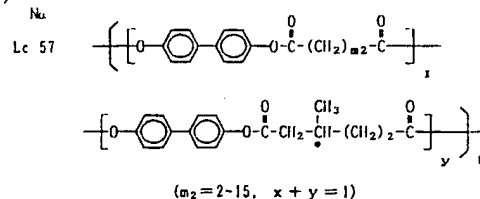
6)



No.	Q	R
40	7	
41	8	
42	7	
43	7	
44	7	
45	5	
46	4	
47	6	
48	6	
49	5	

№	Q	R
50	5	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}}-\text{C}_2\text{H}_5$
51	9	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}}-\text{C}_2\text{H}_5$
52	10	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}}-\text{C}_2\text{H}_5$
53	2	$-\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-(\text{C}_2\text{H}_4)_5$
54	2	$-\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$
55	6	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_8\text{H}_7$
56	10	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_2$

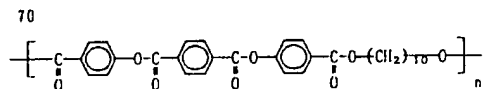
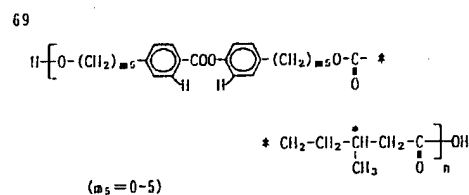
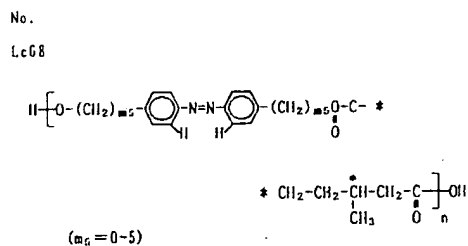
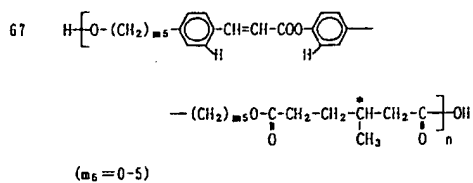
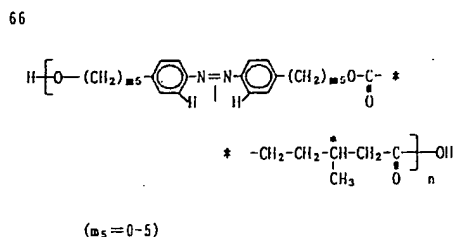
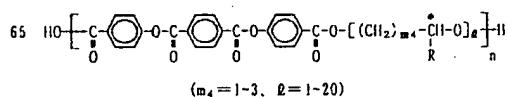
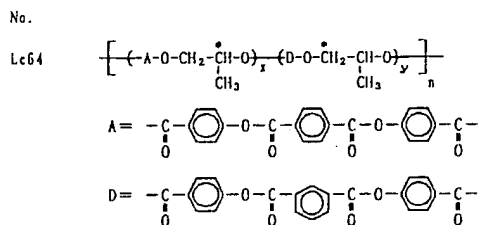
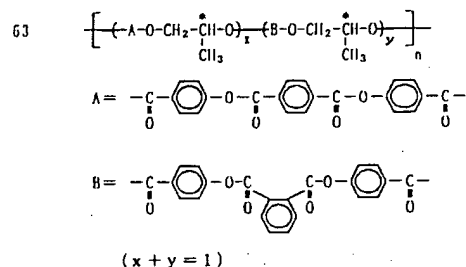
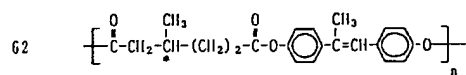
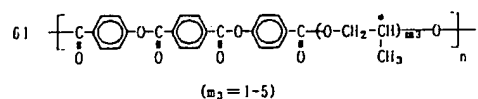
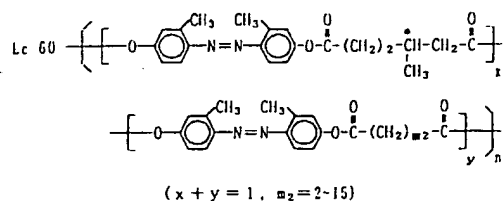
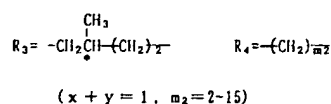
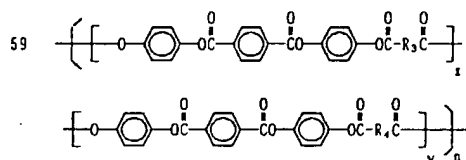
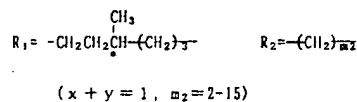
7)



No. 58  
Lc

$$\left[ \text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_1-\text{O} \right]_x$$

$$\left[ \text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}_2-\text{O} \right]_y$$



このような高分子液晶は通常単独ないし混合して使用され、更に他の低分子液晶を加えて使用することも可能である。ここで添加される低分子液晶は高分子液晶の粘度、相転移温度等をコントロールして、記録特性及び消去特性の改善を目的と

するもので、ネマチックやスメクチックあるいはコレステリック液晶で公知のものが利用できる。

このような高分子液晶を使用して、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アルコール系等溶液に溶解して、例えば、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピナーコーティング、ブレードコーティング、ローラコーティング、カーテンコーティング、ワイヤーコーティング等の溶液塗布法や場合によっては加熱による融液状態から塗布して形成することが可能である。

本発明で記録層2を形成する高分子液晶層中に添加する光吸収剤には以下の特性が要求される。

- 1) 照射光に対して吸収を持つこと
- 2) 高分子液晶を溶解する溶媒に可溶であること
- 3) 熱及び光に対して安定であること
- 4) 高分子液晶と相溶性があること
- 5) 高分子液晶の配向性を妨げないこと

特に上記の中でも1)及び5)の条件を満たすものであることが望ましい。そこで、この光吸収剤用材料について述べる前に、照射光源について述べると、量産性及び価格的に半導体レーザーが最も適していると考えられる。従ってこの半導体レーザー発振波長域に吸収を持ち、本記録媒体に光吸収剤として利用できるものとして公知の材料を使用することができるが、具体的には以下のようなものが例示される。例えば、シアニン類、ビリリウム類、スクアリリウム類、クロコニウム類、アズレン類、ペンタメチン類等のメチン・ポリメチン系化合物、チオインジゴ類等のイングンズレン系化合物、アントラキノン類、ナフトキノン類等のキノン系化合物、ジチオール類、ジアミン類、フタロシアニン類、ナフトロシアニン類、テトラ

デヒドロコリン類、インドアニリン類等の金属錯体系化合物、ジフェニルメタン系化合物、ジオキサジン系化合物、ジチアジン系化合物、トリフェニルアミン系化合物、アゾ染料系化合物、ペリレン系化合物、キナクリドン系化合物、アミニウム塩系化合物、オレフィン系化合物等が挙げられる。

上記光吸収剤は材料本来の吸光係数は高い方が記録層2へ添加する量が少量で済むために好ましい。しかし多量に記録層2に添加した場合、例えば記録層2の透過率が数%以下であるような場合は、光吸収が記録層2の界面でほとんど行なわれるために、発生する熱が記録層2を加熱する前に配向層3を通して基板1あるいは外界に伝導又は輻射されてしまい、熱の利用効率が極端に悪くなる。更に本記録媒体の再生時に照射される再生光は、光源が同じ場合には記録光同様の吸収が起こるために、検出される光量が著しく低下する結果となり、従ってS/N比あるいはC/N比の低下という現象が起きる。そこで光吸収剤を添加した記録層2の透光率は20-80%程度であることが望ましく、さらに30

-70%の範囲にあることが好ましい。

本記録媒体を構成する他の構成材料についても説明すると、配向層3の材料としては公知の材料が利用できるが、具体的にはポリイミドあるいはその前駆体であるポリイミッド酸、あるいはフッ素樹脂、ポリビニルアルコールなどにラビング処理を施したものや、斜方蒸着した酸化ケイ素等の種々の有機あるいは無機材料が利用できる。

基板1を構成する材料についても種々の公知の材料が利用できるが、例えばポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、及び上記の誘導体などの各種プラスチックやガラス、石英板、セラミックなどを利用することが可能である。

また、第5図のように断熱層を設ける場合、その構成材料にも従来報告されている種々の公知材



料が利用できるが、具体的には、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、及び上記の誘導体等の各種プラスチックやガラス等の材料を用いることができる。

さらに、第1図の構成では光反射層が無いために、光吸収剤が十分な反射率を持っていない場合には、再生は透過光によって行なわれる。しかし、システムの構成上反射光で再生を行なう方が有利な場合には、光反射層を記録媒体中に設けることによって行なわれるが、例えば再生光を記録層側から入射する場合には配向層3と基板1の間に反射層を設ければ良く、基板側から入射する場合には記録層2上に反射層を設ければ良い。

この反射層を構成する材料も公知のものが利用できるが、例えば、金、白金、銀、銅、鉛、亜鉛、アルミニウム、ニッケル、タンタル、コバルト、

場合とほぼ同様であり、また消去動作も第1図の場合と同様である。また、本構成例の記録媒体では、光吸収剤を含む層で発生した熱が断熱層4の存在により基板1側に逃げにくくなり、記録速度がより一層向上される。

第5図の構成例においては、配向層3及び断熱層4の少なくとも一方の層中に光吸収剤が添加されているが、熱の利用効率の観点からすると、断熱層4中に光吸収剤が添加されている場合よりも高分子液晶層に接している配向層3中に光吸収剤が添加されている場合の方がより好ましい。また、上記構成において、照射される光は高分子液晶層側でも基板1側でも構わないが、発する熱分布を考慮すると高分子液晶層側からの入射がより好ましい。

第5図の構成例において、基板1、記録層2、配向層3及び断熱層4の構成材料及び配向層3と断熱層4の少なくとも一層に添加する光吸収剤材料としては第1図の構成例と同様のものを用いることができる。なお、配向層3に光吸収剤を添加する

クロム、ニオブ、パラジウム、スズ、ゲルマニウム等の各種金属の蒸着、CVD、スパッタリング膜などが挙げられるが本発明は特にこれらに限定されるものではない。

第5図は本発明に用いる記録媒体の別の構成例であり、基板1上に高分子液晶からなる記録層2及び該高分子液晶を配向させる配向層3が設けられており、更に配向層3と基板1の間に断熱層4が形成されている。断熱層4の膜厚が十分に厚く、これによって基板を代替しうる場合には基板1を省略することも可能である。また、配向層3の熱伝導率が低くかつその膜厚が十分に厚い場合には配向層3と断熱層4を併用することも可能である。第1図の記録媒体では、記録層2中に光吸収剤が添加してあったが、本構成例の記録媒体では、配向層3及び断熱層4の少なくとも一層中に光吸収剤が添加してある。

この場合の記録動作は、配向層3、断熱層4あるいはその両方の中に添加された光吸収剤にて吸収された光が熱に変換されることを除いて第1図の

場合には、製法上有機溶媒等に溶解して溶液塗布法により製膜できるポリイミドあるいはその前駆体であるポリイミッド酸等にラビング処理を施したものが望ましい。

第6図は本発明に用いる記録媒体の更に別の構成例であり、基板1上に高分子液晶からなる記録層2a、2b、これらの間に設けられ照射光を吸収し熱に変える光熱変換層5、及び高分子液晶層を配向させる配向層3を有するものである。

第1図及び第5図の構成例では、記録層2、配向層3、あるいは断熱層4に光吸収剤を添加して照射光を吸収し効率良く熱に変換して可逆的な記録を可能としているが、同様な作用は第6図の構成例において設置した光熱変換層5によっても行いうる。この場合の記録動作は光熱変換層5により照射された光が熱に変換されることを除いて第1図及び第5図の構成例とほぼ同様であり、また消去動作もこれら構成例と同様である。

光熱変換層5を用いる場合の記録媒体の層構成は第6図のみに限定されず、例えば第7図及び第8

図のような構成でも構わない。これらの場合にはビーム照射時に第6図の構成例によるものとは異なる温度分布が記録層2内で形成され、第7図の場合には配向層3近傍の領域が最も高温となり、第8図の場合には記録層2最上部が最も高温となる分布をする。従ってこれらの構成の記録媒体においては記録部分は各々温度分布に応じた領域で記録されることになる。しかしながら、上記構成の記録媒体を用いた場合には不具合点も出現する可能性があり、例えば第7図の場合には光熱変換層5で発生した熱が配向層3を通して基板1側に伝導するために熱の利用効率が悪くなることが予想され、また第8図の場合には記録部が配向層3から離れているために、配向層3からの配向規制力が低下し、消去時の性能が劣化する可能性もある。しかし上記問題も記録層膜厚の調整や配向層の材料、膜厚等の選択により容易に克服し得る。

光熱変換層5は前述したような光吸収剤を用い構成することができる。この場合、光熱変換層5は光吸収剤の単層から形成しても良いが、光吸

収剤を含む樹脂の層で形成しても良く、また記録層2と同様に高分子液晶を媒質としてこれに光吸収剤を添加した層で形成しても良い。

なお、第6図及び第7図の構成の記録媒体の場合には配向層3上に光熱変換層5を介して高分子液晶層を配向させる必要がある。従って、これらの場合には光熱変換層5を構成する材料としてはそれよりも上部の高分子液晶層への配向規制力を伝播するかもしくは阻害し難い材料又は構成が必要となり、例えば光吸収剤を添加した記録層と同じ高分子液晶等から形成されていたり、又は光吸収剤単体から成る $0.5\mu\text{m}$ 以下の非常に薄い層によって形成されていることが好ましい。

第6図ないし第8図の構成例において、光熱変換層5以外の各層の構成材料には前述の構成例と同様のものを使用することができる。

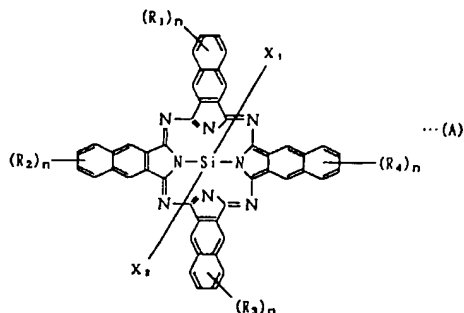
(実施例)

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

基板1として光学研磨された厚さ $1.2\text{mm}$ のガラス基板を用い、この基板1上にポリイミッド酸数 $w1\%$ を含むN-メチルピロリドン溶液を用いて、スピンコート法にて約 $1000\text{\AA}$ の厚さの薄膜を塗布し、乾燥後 $270^\circ\text{C}$ で1時間脱水縮合してポリイミッド化させた。この膜に $100\text{g}/\text{m}^2$ の荷重で10回のラビング処理を施し、配向層3を形成した。

次に、この配向層3の上に、前記のNo.33の液晶 $10w1\%$ 及び下記構造式(A)で表わされるナフトロシアン色素 $0.1w1\%$ をテトラヒドロフラン中に溶解した溶液を用いてスピンコート法にて厚さ $1\mu\text{m}$ の記録層2を形成し、第1図の構成の記録媒体を得た。



上式中、 $R_1\sim R_4$ は同一又は異なり、直鎖又は分岐アルキル基又はハロゲン、又は水素、 $n$ は同一又は異なり、 $0\sim6$ の整数、 $X_1$ 及び $X_2$ は同一又は異なり、 $-R$ 、 $-Ar$ 、 $-OR$ 、 $-OAr$ 、 $-OSi(R)_3$ 、 $-OSi(OR)_3$ 、 $-OSi(OAr)_3$ よりなる群から選択した基(ただし $R$ は $C_1\sim C_{22}$ の直鎖又は分岐アルキル基、 $Ar$ はフェニル基、置換フェニル基、ベンジル基及び置換ベンジル基よりなる群から選択した基である)を示す。

この記録媒体に対して、オープン中で $165^\circ\text{C}$ 、30分間アニール処理を施し、記録層2の高分子液晶の分子をホモジニアス配向させたところ、偏光顕微鏡観察により良好な配向をしていることが確認された。なお、本記録媒体の透過スペクトルを測定した結果、 $780\text{nm}$ の透過率は $57\%$ であった。

また、本記録媒体に対して以下の要領で記録、再生、消去の実験を行った。

<記録>

上記で作製した記録媒体に対して、共振波長 $780\text{nm}$ 、ビーム径 $1\mu\text{m}$ に集光した半導体レーザー光を用いて、繰返し $10/\text{s}$ 、光強度 $12\text{mW}$ にて基板1側か

ら照射を行い、直線状に $5\mu\text{m}$ ピッチで数本のラインを形成し記録を行った。記録後の媒体の記録部分を透過型偏光顕微鏡にて直交ニコル下、対角位(ステージ角 $45^\circ$ )で観察したところ、記録部分が周囲の未記録部に対して選択的に暗状態を形成しており、この状態はステージ角に依存しない点から等方相部分が出現していることが判った。

#### <再生>

上記のようにして記録が形成された記録媒体に対して、先に用いた半導体レーザーを使用し、光強度を $4\text{mW}$ に落として、線速 $1\text{m/s}$ で記録層側より記録光のスキャン方向とは垂直にスキャンした。照射光は偏光顕微鏡のようにサンプルに入射する直前で1枚の偏光板を透過し、媒体を透過した後、に受光素子(光電子倍增管)に入射する前で再度先に透過した偏光板とは直交する方位に回転された別の偏光板を透過するようにした。このシステムにて受光素子から得られる応答を計測したところ、再生信号は約 $6\text{kHz}$ 、デューティ比 $15\%$ で再生できることが判り、その $S/N$ 比は少なくとも $24\text{dB}$ 以上、

次に、本記録媒体の性能を下記の条件で実施例1と同様の手法により評価した。

- (i)記録: ビーム径 $\phi 1\mu\text{m}$ 、強度 $12\text{mW}$ 、線速 $3\text{m/s}$ 、 $5\mu\text{m}$ ピッチで数本の直線を記録した。
- (ii)再生: ビーム径 $\phi 1\mu\text{m}$ 、強度 $5\text{mW}$ 、線速 $3\text{mW}$
- (iii)消去: ビーム径 $\phi 5\mu\text{m}$ 、強度 $5\text{mW}$ 、線速 $200\text{mm/s}$

記録後の媒体は偏光顕微鏡で実施例1と同様の記録線が出現することで確認された。また、同様に消去後の媒体についても記録線が幅 $3\mu\text{m}$ に渡って消去できたことが確認された。なお、再生時の $S/N$ は約 $30\text{dB}$ 以上であった。

#### (実施例3)

基板1として光学研磨された厚さ $1.2\text{mm}$ のガラス板を用い、この基板1上に、キャスト法にて厚さ $10\mu\text{m}$ のポリフッ化ビニリデン膜を形成し、断熱層4とした。次に断熱層4上に、可溶性ポリイミド $10\text{wt}\%$ と上記構造式(A)で表わされるナフトロシアン系色素 $0.5\text{wt}\%$ を含むN-メチルピロリドン溶液を用いてスピンコート法にて厚さ $2000\text{\AA}$ の膜を形成し、 $60^\circ\text{C}$ で30分間乾燥した後、 $100\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重

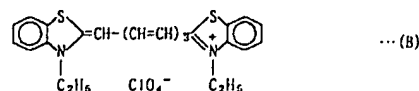
$C/N$ 比は $40\text{dB}$ 以上で検出できた。また、この再生信号は連続100回再生しても出力レベルは変わらなかった。

#### <消去>

この記録媒体に対して $5\mu\text{m}$ に集光した半導体レーザー光を用いて、強度 $6\text{mW}$ 、線速 $100\text{mm/s}$ で、再生時と同様に記録線と垂直方向にスキャンし、消去実験を行った。この媒体を偏光顕微鏡にて観察したところ、消去光を露光した部分が選択的に元のホモジニアス配向状態に戻っており、その幅は $2.5\mu\text{m}$ に渡って消去されていることが確認された。

#### (実施例2)

実施例1と同様の方法で前記No.33の液晶の代わりに前記No.30の液晶を使用し、光吸収剤には下記の構造式(B)で表わされるポリメチン系色素を用いて記録媒体を作製した。なお色素含有率は高分子液晶に対して $4\text{wt}\%$ とした。



で表面を10回ラビング処理し、配向層3を設けた。

次に、この配向層3上に、前記No.33の液晶をテトラヒドロフラン中に $10\text{wt}\%$ 溶解した溶液により、同じくスピンコート法によって厚さ $0.5\mu\text{m}$ 記録層を形成して、第5図に示す構成の記録媒体を作製した。

この記録媒体に対して、オープン中で $165^\circ\text{C}$ 、30分間アニール処理を施し、記録層2の高分子液晶の分子をホモジニアス配向させたところ、偏光顕微鏡観察によって良好な配向をしていることが確認された。

本記録媒体に対して以下の要領で記録、再生、消去の実験を行った。

#### <記録>

上記で作製した記録媒体に対して発振波長 $780\text{nm}$ 、ビーム径 $1\mu\text{m}$ の半導体レーザー光を用いて、線速 $3\text{m/s}$ 、光強度 $7\text{mW}$ にて基板側から照射を行い直線状に $5\mu\text{m}$ ピッチで数本のラインを形成し記録を行った。記録後の媒体の記録部分を偏光顕微鏡を用いて、直交ニコル下でステージ角 $45^\circ$ (対角位)

にて観察したところ、記録部分が周囲の未記録部に対して選択的に暗状態を形成しており、この状態はステージ角に依存しない点から等方相部分が出現していることが判った。

#### <再生>

上記のようにして記録が形成された記録媒体に対して、先に用いた半導体レーザーを使用し、光強度を2mWに落として線速3m/sで記録層2側より、記録光のスキャン方向とは垂直にスキャンした。この時、照射光は偏光顕微鏡のように、媒体に入射する直前で1枚の偏光板を透過し、媒体を透過した後に受光素子(光電子倍增管)に入射する前で再度先に透過した偏光板とは直交する方位に回転された別の偏光板を透過する構成とした。この状態で受光素子から得られる応答を計測したところ、再生信号は約18kHz、デューティ比15%で再生できることが判り、そのS/N比は少なくとも28dB以上で検出できることが判った。

#### <消去>

この記録媒体に対して、5 $\mu$ mに集光した半導体

レーザー光を用いて、強度6mW、線速100mm/sで、再生時と同様に記録線と垂直方向にスキャンし、消去実験を行った。この媒体を偏光顕微鏡にて観察したところ、消去光を露光した部分が選択的に元のホモジニアス配向状態に戻っており、その幅は2.5 $\mu$ mに渡って消去されていることが確認された。

#### (実施例4)

基板1として光学研磨された厚さ1.2mmのガラス板を用い、この基板1上にポリイミッド酸数1%を含むN-メチルピロリドン溶液を用いて、スピンコート法にて約1000Åの厚さの薄膜を塗付し、乾燥後270℃で1時間脱水縮合してポリイミド化させた。この膜に100g/cm<sup>2</sup>の荷重で10回のラビング処理を施し、配向層3を形成した。

次に、この配向層3の上に前記No.33の液晶を5wt%テトラヒドロフラン溶液とし、スピンコート法にて5000Åの記録層2bを形成した。その後、この記録層2b上に、同じく前記No.33の液晶3wt%と前記構造式(A)で示されるナフトロシアニン色素0.3

wt%を含有するテトラヒドロフラン溶液を用いて同じくスピンコート法により厚さ2000Åの光熱変換層5を形成し、乾燥後、再度前記No.33の液晶5wt%のテトラヒドロフラン溶液により、スピンコート法で5000Åの記録層2aを形成し、第6図の構成の記録媒体を作製した。本記録媒体の透過スペクトル測定から780nmにおける透過率は約60%であった。この記録媒体をオープン中で168℃、30分間アニール処理し、記録層の高分子液晶の分子をホモジニアス配向させたところ、偏光顕微鏡観察から良好な配向をしていることが確認された。

次に、本記録媒体に対して以下の要領で記録、再生、消去の実験を行った。

#### <記録>

上記で作製した記録媒体に対して、発振波長780nm、ビーム径1 $\mu$ mに集光した半導体レーザー光を用いて、線速3m/s、光強度12mWで基板1側から照射を行い、直線状に数本のラインを10 $\mu$ mピッチで形成し記録を行った。記録後の媒体を透過型偏光顕微鏡により、直交ニコル下、対角位(ステ

ージ角度45°)で観察したところ、記録部分は周囲の未記録部に対して選択的に暗状態を形成しており、この部分はステージ角に依存せず常時暗状態であるために、記録により等方相部分が出現したことが確認された。

#### <再生>

上記のようにして記録が形成された記録媒体に対して、先に用いた波長780nmの半導体レーザーを使用し、光強度4mW、線速3m/sで記録層側から記録線とは垂直の方向にスキャンした。照射光はサンプルの前後で直交に組まれた一対の偏光板を透過した後に受光素子(光電子倍增管)にて光量を計測できるようにし、その応答から本記録媒体の再生信号を求めた。その結果、18kHz、デューティ比15%で再生できることが判った。また、この信号を高速フーリエ変換アナライザーにて波長分析し、C/N比を求めたところ、少なくとも36dB以上で再生されることが判った。

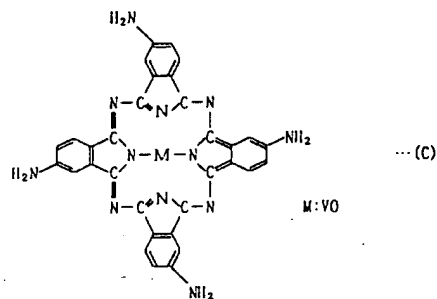
#### <消去>

この記録媒体に対して波長780nmの半導体レ

レーザー光を $5\mu\text{m}$ に集光し、強度 $4\text{mW}$ 、線速 $100\text{mm/s}$ で基板側から再生時と同様に記録線と垂直方向にスキャンし、消去を行った。偏光顕微鏡にて消去光と記録線との交叉部を観察したところ、消去光を照射した部分の記録線が $3\mu\text{m}$ 幅に渡って消去され、元のホモジニアス配向状態に戻っていることが確認された。

#### (実施例 5)

実施例 4 と同様の条件でガラス基板 1 上に配向層 3 を形成し、この配向層 3 の上に、前記 No. 30 の液晶をテトラヒドロフラン中に 10wt% 溶解した溶液を用いて、浸漬塗布法により 7000 Å の厚さの記録層 2 を形成した。そして記録層付き基板を 168℃ で 30 分アニール処理し、記録層 2 の高分子液晶の分子を配向させた。さらに下記構造式 (C) で示されるフタロシアニン系色素を 5wt% 含有する低重合ポリエチレンを用いて、記録層 2 上に熔融塗布し、第 7 図に示す構成の記録媒体を得た。



本記録媒体に対して、波長 780 nm の半導体レーザーを用いて、下記条件で本記録媒体の性能を評価した。レーザー光照射は基板 1 側からとした。

(i) 記録：ビーム径  $\phi 1\mu\text{m}$ 、強度  $14\text{mW}$ 、線速  $3\text{m/s}$

$5\mu\text{m}$  ピッチで数本の直線を記録した。

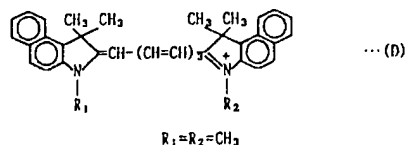
(ii) 再生：ビーム径  $\phi 1\mu\text{m}$ 、強度  $3\text{mW}$ 、線速  $3\text{m/s}$

(iii) 消去：ビーム径  $\phi 5\mu\text{m}$ 、強度  $6\text{mW}$ 、線速  $100\text{m/s}$

記録、消去後の媒体を各々偏光顕微鏡により観察したところ、実施例 4 と同様の変化が現われたことが確認できた。なお、再生時の S/N 比は 22dB 以上であった。

#### (実施例 6)

実施例 4 と同様の手順で、基板 1 上に配向層 3 を設けた後に前記 No. 34 の液晶をスピンコート法で厚さ 3000 Å の膜とし、記録層 2b を設けた。この記録層 2b 上に下記構造式 (D) で表わされるポリメチン系色素を 0.5wt% メチルエチルケトン溶液としたものを用いて、厚さ 500 Å の膜を作成し、光熱変換層 5 とし、さらにその上に再度前記 No. 34 の液晶を塗布して記録層 2a を形成し、第 6 図の構成の記録媒体を作製した。



実施例 5 及び 6 と同様の手法で、下記条件により本記録媒体の性能を評価した。

(i) 記録：ビーム径  $\phi 1\mu\text{m}$ 、強度  $11\text{mW}$ 、線速  $3\text{m/s}$

(ii) 再生：ビーム径  $\phi 1\mu\text{m}$ 、強度  $2\text{mW}$ 、線速  $3\text{m/s}$

(iii) 消去：ビーム径  $\phi 5\mu\text{m}$ 、強度  $6\text{mW}$ 、線速  $50\text{m/s}$

結果は、前記実施例 5 及び 6 と同様に記録、消去において良好な変化が確認され、反射光による S/

N 比は 21dB 以上であった。

#### (発明の効果)

本発明によれば、高分子液晶記録層の厚さ方向の一部分の配向状態を変化させることにより記録を行うために、記録時の転送速度を向上させるだけでなく、記録時の変化部分が消去の際に元の状態に戻りやすいため消し残りがなくかつ消去速度が高速化され、信頼性の高い記録、消去を行うことが可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明に用いる記録媒体の層構成例を示す断面図、第 2 図は第 1 図の記録媒体の記録層内に形成されるべき温度分布を示す断面図、第 3 図は本発明における記録の状態の一例を示す断面図、第 4 図は長時間照射によって記録層全体に渡って形成された記録の状態の一例を示す断面図、第 5 図は本発明に用いる記録媒体の別の構成例を示す断面図、第 6 図ないし第 8 図はそれぞれ本発明に用いる記録媒体の更に別の構成例を示す断面図である。

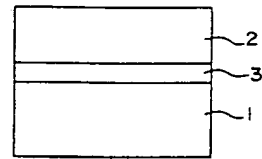
1…基 板      2, 2a, 2b…記録層  
3…配向層      4…断熱層  
5…光熱変換層

特許出願人 株式会社 リ コ ー

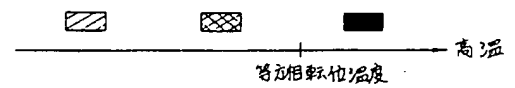
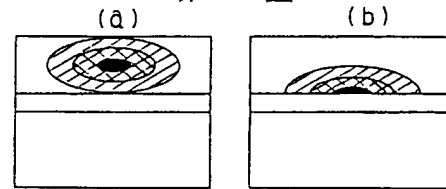
代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

(ほか 1 名)

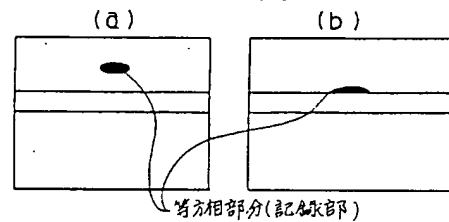
第 1 図



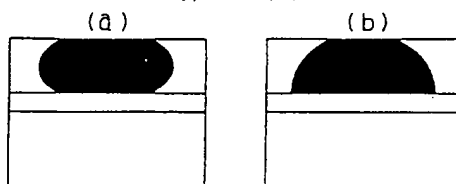
第 2 図



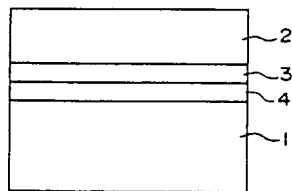
第 3 図



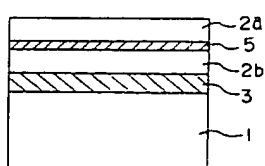
第 4 図



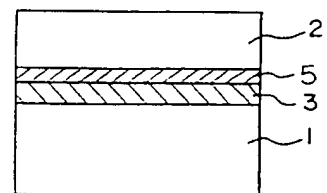
第 5 図



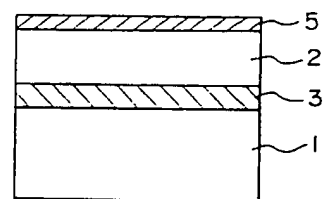
第 6 図



第 7 図



第 8 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**